綿特集 I

木綿へのグラフト共重合

JETT C. ARTHUR, JR.

1. 緒言

天然の繊維状セルロースである木綿は衣料品、家庭用品および工業用品として用いられる世界の繊維全体のなかで、かなりの部分を占めている。また、木綿は世界のすべての大陸で、約 50 ケ国で栽培されている。布として木綿を用いる場合には、ほとんどすべて紡績または製布の諸工程の前段階、工程中または後段階で原綿にかならず何らかの処理がほどこされる。通常行なわれている処理には、糸または織物に仕上剤またはコーティング剤を添加する；セルロース繊維の結晶構造を変化させる；化学処理によってセルロース誘導体に変える；繊維状構造の形態を変化させるというのがある。約 50 年前、人造繊維、たとえば、再生セルロース繊維が出現し、繊維市場において木綿との競争がはじまった。さらに、最近では、合成もしくは化学繊維（モノマーを重合し、得られるポリマーをフィラメントにしてつくられた）が、木綿および再生セルロース繊維との競争相手として繊維市場に現われた。1960 年代において、アメリカで繊維製品として消費された木綿の総量はそれ程変化はなかったが、合成繊維の総量はこの 10 年の間に約 5 倍も増加した。したがって、アメリカの繊維市場における 1960 年代の木綿のシェアは減退した。繊維市場におけるこの競争に対抗し、天然の望ましい性質を保ちつつ、新しい性質を賦与するための木綿の改質に、近年大きく興味注がれてきた^{1,2)}。

本稿では、ビニルモノマーのグラフト共重合による木綿セルロースの高分子的改質³⁻⁵⁾と、それによって改質された木綿の性質について述べる⁶⁾。グラフト共重合に付随して生ずる木綿の形態学的構造におよぼす影響⁷⁾と、

これら形態学的変化と繊維の性質との関係についても考察する。

2. 共重合反応の開始

ビニルモノマーの木綿セルロースへのグラフト共重合は、フリーラジカルおよび非ラジカルの両方によって開始される⁸⁾。セルロース分子上のフリーラジカルの拠点は脱水素、解重合、酸化またはグルコピラノシド環の開裂によると思われる不安定な複雑な化合物の生成による。これまで報告されているラジカルをもちいない方法では、普通木綿セルロースのアルコキシドを生成させ、それによってビニルモノマーのグラフト共重合が開始される。共重合反応後も天然の繊維状形態が保たれることが望ましいため、通常はビニルモノマーの溶液または気相からの不均一グラフト反応が行なわれる。したがって、(1) 結晶格子、結晶化度および木綿繊維の形態学的構造、(2) 木綿とモノマー溶液またはモノマー気体との相互作用、(3) 反応時における繊維の組織状態、すなわち、繊維、糸、または織物という状態が木綿の繊維状グラフト共重合体を作る上に考慮されるべき重要な因子である^{1-3,8,9)}。

A. フリーラジカル機構

木綿のビニルモノマーによるグラフト共重合に報告されているほとんどすべての方法は、フリーラジカル開始の反応である。もっとも一般に用いられているフリーラジカル開始の方法には、高エネルギーイオン化放射線照射、レドックス、セリウムイオン、過酸化物または紫外線照射がある。いずれの場合にも、フリーラジカルの拠点は、木綿セルロース分子上に生成する。活性化されたセルロースにビニルモノマーがグラフト共重合反応を開始する上での重要な因子として、(1) モノマーのフリーラジカル拠点へのアクセシビリティ、(2) フリーラジカル拠点の寿命、(3) フリーラジカル拠点のモノマーに対するアクセシビリティを増すモノマー溶液、またはモノマー蒸気の活性化されたセルロースとの相互作用および、(4) 使用溶媒によるフリーラジカルの消滅があげ

Graft Copolymerization with Cotton

Southern Regional Research Laboratory, Southern Utilization Research and Development Division
Agricultural Research Service
United States Department of Agriculture New Orleans, Louisiana 70119, U. S. A.

られる⁸⁻¹⁰。

ビニルモノマーの木綿に対するグラフト共重合の開始に二つの一般的方法がある。一つの方法は、フリーラジカルが綿に生成するときにモノマーを木綿に接触させておくことである。他の方法は、第一段としてフリーラジカルを木綿上に生成させ、次に第二段として活性化した木綿をモノマーと接触させることである。たとえば、セリウムイオン、化学的レドックス系または過酸化物が木綿の活性化に用いられる場合には、生成するフリーラジカルは非常に短い寿命である¹¹。したがって、グラフト共重合反応が開始され得るためには、フリーラジカルが生成するときにモノマーは木綿と接触していなければならない。イオン化放射線照射、とくに、⁶⁰Co および ¹³⁷Cs よりのガンマー線照射、X線あるいは高圧電子線が木綿の活性化に用いられる時には、寿命の短いものと長いもの(捕捉されているもの)両方のフリーラジカルが生成する¹²。この場合には木綿の活性化と共重合反応は同時に行なうことも、あるいは連続的に行なうこともできる。すなわち、木綿を最初モノマー溶液で処理し、次に照射してもよい。また、木綿に照射した後、モノマー溶液で処理してもよい。

溶媒(S)中でのビニルモノマー(M)のフリーラジカル開始による木綿(C)へのグラフト共重合の一般的経路は、次のように表わしてもよいであろう。

木綿をモノマーと溶媒の存在下で照射すると、これらすべての反応が起こりうるのである。もし、木綿を照射し、次にモノマーおよび溶媒と接触させるならば、(2)と(3)の反応は起こらない。しかしながら、用いたモノマーと溶媒の種類によっては、(12)、(13)の反応で示された連鎖移動は起こりうるため、(7)式に示したようにホモポリマーが生成しうる。照射した木綿の ESR スペクトルは、(1)寿命の短いフリーラジカルがセルロース分子の解重合の際におそらく生成し、(2)寿命の長いフリー

ラジカルはグルコピラノシド環の C₆ または C₈ の炭素の脱水素の際に生成し、また、(3)捕捉されたフリーラジカルの安定性はセルロースの結晶格子型に依存することを示している^{3,4,11}。

酸性溶液中のセリウムイオンは、おそらく C₂ と C₈ の水酸基により木綿セルロースとキレートを形成する。ESR スペクトルにより示されたように¹¹、セルロース分子から Ce(IV) に電子が移動した後、Ce(III) が生成し、C₂ と C₈ の間の結合が切断され、寿命の短いフリーラジカルが、C₂ または C₈ の炭素に生成する。もし、ビニルモノマーが存在すればセルロースに対するグラフト共重合が開始される。もし、(12)と(13)の反応で示される連鎖移動が起るならば、(2)と(3)の反応以外のすべての反応が起こりうるであろう。もし、連鎖移動が起らぬならば、(1)、(4)、(6)、(9)と(10)の反応だけが、おそらく起るであろう。キレート化していない過剰の Ce(IV) は木綿セルロース上に生成したフリーラジカルに対し、ビニルモノマーおよび溶媒と競争する。Ce(IV) によるフリーラジカルの停止はセルロース分子の酸化崩壊をもたらす。

第一鉄イオンと過酸化水素のような化学レドックス系は、たとえば $\cdot OH$ や $HO_2\cdot$ のような反応性の高いフリーラジカルを生成する。ESR スペクトルで示されるように¹³、木綿とこれらラジカルとの反応はセルロース分子の酸化崩壊、脱水素化および寿命の短いフリーラジカルの生成を開始する。もし、ビニルモノマーが存在するならばグラフト共重合反応が開始される。一般に金属イオンを含む溶液で木綿をパッドし、乾燥したあと、通常、室温より高い温度で、過酸化水素とビニルモノマーを含む溶液と木綿を接触させる。こうして、ビニルモノマーと木綿とのグラフト共重合反応が開始される。

木綿と接触している過酸化物の熱開始による分解は、セルロース分子の酸化崩壊をもたらす。セルロース分子の解重合、脱水素化および/またはグルコピラノシド環の切断が起る。もし、ビニルモノマーが存在すれば、木綿とのグラフト共重合が開始される。明らかに、寿命の短いラジカルが酸化崩壊反応中に綿上に生成する⁴。

紫外線もまたビニルモノマーと木綿とのグラフト共重合を開始させるために用いられる。木綿は約 3250 から 4000 Å (極大は約 3600 Å) の近紫外領域の広いスペクトル範囲の光を吸収し、木綿上にフリーラジカルの生成が開始される。光増感剤を添加するとフリーラジカル濃度が増加する。また、水と紫外線との相互作用で生成するかもしれない過酸化物と反応する金属を微量添加すると、反応性の高い $HO_2\cdot$ と $\cdot OH$ ラジカルが生成する。そこで、化学レドックス系で開始される場合と同様

にビニルモノマーと木綿との共重合反応が起る。光開始によるグラフト共重合は主として木綿繊維の表面に起る⁴⁾。

B. クオン機構

水溶液系でのアニオン開始による木綿のビニルモノマーとのグラフト共重合反応が報告されている。典型的な木綿の共重合反応は次のとおりである。

ここで、M は通常 Na であり、また $\text{CH}_2=\text{CHR}$ はビニルモノマーである。アニオン開始による共重合反応は水の添加によって停止することができる⁴⁾。

3. 共重合反応の方法

A. 気相法

活性化された木綿への気相でのビニルモノマーの適用について報告されている^{14,15)}。通常、気相での共重合反応は低圧下で行なわれ、しばしば 1 気圧以下で行なわれる。したがって、モノマーの濃度は比較的低い。木綿と接触するモノマーの量を増加させるため、モノマーを気相からすべて溶解していくような、ある種の溶媒で木綿をパッドし、それによって活性化された木綿と接触するモノマー量を増加させてもよいであろう。気相でのモノマーの活性化された木綿への適用はモノマーの節約となり、望ましいグラフト率がえられる。気相法ではモノマーから重合禁止剤を除去することを助けるであろう。しかし、この方法は木綿の繊維状マクロ構造内にグラフト共重合体が他の方法よりいくらかでもより均一に沈着することをもたらすとは必ずしもいえない。

B. 液相法

もっとも一般的にもちいられる方法は木綿にフリーラジカルが生成する以前、同時あるいは以後のいずれかの段階で溶液にとかしたビニルモノマーを適用することである。モノマーに対する溶媒を選択する上の重要な因子は次のものである。(1)連鎖反応を維持できるに十分なほど高いモノマー濃度がえられるように、モノマーに対して十分溶解性を有していること、(2)溶媒は多量の連鎖移動および単独重合を起させる程にまでフリーラジカルを捕捉してはならない。(3)また溶媒は、繊維状共重合体のモルホロジーが予め決定できるように、木綿の繊維構造に希望通りの寸法変化を起さねばならない。典型的な液相反応は次のような溶媒をもちいる。水、塩化亜鉛水溶液のような塩溶液、メタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミドの

ような有機溶媒およびこれらの有機溶媒と水との組合せ⁹⁻¹¹⁾。

C. エマルジョン法

ビニルモノマー、有機溶媒および水のエマルジョンが照射により活性化された木綿のグラフト共重合反応の開始に適用されてきた。エマルジョンの組成の反応速度に対する効果は微妙であり、それぞれの場合について求められなければならない。一般に、グラフト共重合反応の最高速度は均一なエマルジョンがえられる組成で起り、もしもこの組成が少し変化すると、溶媒とモノマーは二ないしそれ以上の層に分離する。この方法は二成分、あるいは三成分モノマー系に対して盛んに研究されている¹⁶⁾。

D. 固相法

ビニルモノマーを溶液から木綿に適用し、溶媒を蒸発させ、次に高エネルギーイオン化放射線照射によって重合またはグラフト共重合を開始させることが報告されている。通常、メチロールアクリルアミドのようにモノマー沈着段階で木綿と化学的に反応しうる官能基を有するビニルモノマーがもちいられる。次に、綿は衣服に仕立てられよう。この衣服に高エネルギー電子線のような密度の高いイオン化放射線を照射すると、ビニル基の木綿との反応が開始されセルロース分子に架橋が導入されるであろう。木綿の表面の性質や衣服の繊維物性を変えられる。また、セルロース分子にグラフト化されているかもしれないところの耐久性のある木綿へのポリマーコーティングも、ビニルモノマーで同様に処理した木綿の照射によりつくられるかもしれない^{2,4)}。

4. キャラクタリゼーション

木綿の繊維状グラフト共重合体の特性化法は新しい木綿製品の繊維物性を強調する。これらの方法は化学構造、形態学的構造および繊維状共重合体の物理的性質の決定に分けることができよう⁴⁾。別々に決定されるそれぞれの溶解度に比べたときの繊維状共重合体を形成している木綿セルロースまたはグラフトポリマーの溶解度の減少は、一般に、木綿セルロースとグラフトされているポリマーとの間の共有結合の証拠として解釈される。赤外吸収法のような機器分析法は、グラフト共重合反応中に開始される酸化的解重合に主として依存するセルロース構造の変化の分析に用いられる。もちろん、グラフトポリマーの特徴的官能基も容易に同定される。しかし、通常、木綿セルロースに対するグラフトしているポリマーの低い置換度のため、セルロースとグラフトしているポリマーとの間の共有結合の確認は、はっきりとなしえない。アセトリシスとそれにつづく酸加水分解による繊維状グラフト共重合体中のセルロースの分解および次のグラフ

トポリマーの回収は、共重合体の高分子的關係を求めるためにもちいられてきた。このグラフトポリマーの分子量は数千から百万以上まで変りうる¹⁷⁾。熱分析は共重合体の軟化点あるいは二次転移点の決定に用いられる⁴⁾。

木綿の繊維状グラフト共重合体の形態学的構造はそれらの性質および繊維製品としての役にたつ応用に関係している。もしも放射線照射開始のフリーラジカル共重合反応をもちいると、繊維状共重合体の形態学的構造が選択的に決定できる。木綿繊維は(1)繊維の外層にグラフトされた高分子量のポリマー、または(2)繊維内に均一に分布したポリマーにより天然の形態を保つことである。繊維は(1)繊維の外層にグラフトされたポリマーにより、(2)繊維中に均一に分布したポリマーにより、(3)

繊維の中央領域に集中したポリマーにより、あるいは(4)繊維中の層構造中に集中したポリマーにより丸くなるであろう。ポリマーの種類と形態学的構造が組み合わさった効果が熱可塑性、弾性回復性、耐摩耗性、防汚性やパーマネントプレス性のような繊維状共重合体の性質を決定する。共重合反応の開始にセリウムイオンのような化学開始法が用いられるときには、木綿繊維は繊維内に均一に分布したポリマーにより天然の形態を保つ^{3,4,7)}。

5. 要 約

次の要約には共重合反応の開始法、もちいたモノマーおよび繊維状木綿共重合体について報告されている性質を示した。

開 始 法	モノマー	共 重 合 体 の 性 質	文 献
⁶⁰ Co	スチレン	熱可塑性	18
⁶⁰ Co	アクリロニトリル	熱可塑性	19~23
⁶⁰ Co	アクリロニトリル	弾性	24
⁶⁰ Co	アクリロニトリル, メチルメタクリレート	パーマネントプレス性	25
⁶⁰ Co	スチレン	熱可塑性	26
アニオン	ポリスチレン	防しわ性	27
⁶⁰ Co	メチル, エチル, ブチル, ラウリルメタクリレート	モルホロジー	28
⁶⁰ Co	ビニルモノマー類	摩耗抵抗性	29
⁶⁰ Co, Ce ⁴⁺	アクリロニトリル	摩耗抵抗性, モルホロジー	30~32
Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ , 照射, Ce ⁴⁺	メチルメタクリレート	防縮性	33
⁶⁰ Co	メタクリル酸, 2-ヒドロキシエチルアクリレート, ヒドロキシメタクリレート	防汚性	34, 35
⁶⁰ Co	スチレン	—	36
⁶⁰ Co	スチレン, メチルメタクリレート, アクリロニトリル+メチルメタクリレート, スチレン+メチルメタクリレート	スプレー抵抗性, 寸法安定性, 抗菌性	37
⁶⁰ Co	ビニルモノマー類	イオン交換性	38
⁶⁰ Co	スチレン	熱可塑性	39
⁶⁰ Co	アクリロニトリル	硬さの低下	40
過酸化物	アクリロニトリル	—	41
Ce ⁴⁺	アクリロニトリル	—	42
Ce ⁴⁺	アクリルアミドメチルエーテル	—	43
Ce ⁴⁺	アクリロニトリル	吸水性の低下, ストレッチ系	44, 45
⁶⁰ Co	アクリロニトリル, メチル, エチル, ブチル, ヘキシル, ラウリル, メタクリレート	パーマネントプレス性	46
⁶⁰ Co	モノマーの二成分混合物, アクリロニトリル+スチレン, 1,3-ブチレンジメタクリレート, ビニルピロリドン, ビニリデンクロリド, メチル, ブチル, ラウリルグリンジルまたはアリルメタクリレート	—	16
⁶⁰ Co	スチレン	木綿とレーヨンの混紡品の選択的グラフト	47
⁶⁰ Co	スチレン	—	48, 49
⁶⁰ Co	スチレン	—	50, 51
⁶⁰ Co	N-ビニルピロリドン, N-ビニルカプロラクタム	—	52
熱	メチルメタクリレート, メタクリル酸, スチレン, アクリロニトリル	—	53, 54
アゾジイソブチル アミジン-HCl+熱	アクリルアミド, メタクリルアミド	—	55
K ₂ S ₂ O ₈	アクロレイン	—	56

^{60}Co	スチレン	発水性	57
レドックス	アクリル酸, メタクリル酸	吸水性の向上	58
Ce^{4+}	クロルエチルアクリレート, クロルエチルメタクリレート	強度の向上, 熱安定性, 耐光性 防腐蚀性	59
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_3^-$, ペンゾイルパーオキソインド	アクリロートリル	—	14
^{60}Co	1,3-ブタジエン	パーマネントプレス性	60
Ce^{4+}	エチレン系化合物	防縮性	61
^{60}Co	メタクリロニトリル	強度の向上	63
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$	アクリロニトリル	抗菌性	63
Ce^{4+}	アクリルアミド, アクリロニトリル, クロロブレン, メチレン-ジアクリルアミド, メチルアクリレート, スチレン	—	64
レマゾールブリリアント, オレンジ RR	アクリロニトリル	ラテラルオーダーの低下	65
紫外線 + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	アクリルアミド	—	66
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	アクリロニトリル	—	15
^{60}Co	エチルアクリレート	—	67~70
チタン酸塩類	メチル-ポリ(シロキサン)	防水性	71
Ce^{4+}	メチルメタクリレート	—	72
ジアゾ化 + Fe^{2+}	ジエチルアミノエチルメタクリレートのリン酸塩	防水性	73
^{60}Co , ^{137}Cs , X線, 電子線	Na- <i>p</i> -スチレンスルホネート, スチレン + 無水マレイン酸	—	74
りん酸マンガンを + ピロりん酸マンガンを	メチルメタクリレート	—	75
吸着	ラテックス + ポリ(スチレン) + ポリ(メタアクリル酸)	—	76
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	メチルビニルピリジン + H_3PO_4	防炎性	77
^{60}Co , 電子線	ブタジエン + スチレン, ブタジエン + スチレン + アクリロニトリル	—	78, 79
アニオン	ラテックス	ゴム状化	80
亜硫酸	ポリ(アクロレイン)	—	81
^{60}Co	スチレン	—	82
^{60}Co	アクリロニトリル, アクリルアミド, アクリル酸, メチルメタクリレート, N-ビニルピロリドン, Na- <i>p</i> -スチレンスルホネート	—	83
HIO_4	アクリロニトリル, アクリル酸, メチルメタクリレート, ビニルアセテート, <i>t</i> -ブチルアクリルアミド	—	84
Ce^{4+} , $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	アクリロニトリル	密度の低下	85
活性化 M_2O_2	アクリロニトリル, エチルアクリレート	—	86
^{60}Co	ビニルモノマー類	熱可塑性, 発水性	87
^{60}Co	アクリロニトリル	抗かび性	88

引用文献

- 1) J. C. Arthur, Jr., "Cotton" in *Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol.*, Vol. 4, H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, Eds., Interscience, New York, 1966, p. 244.
- 2) J. C. Arthur, Jr., *Cotton Trade J., Internatl. Ed.*, 1964~1965, 41.
- 3) J. C. Arthur, Jr., *Advan. Chem. Ser.*, No. 91, 574 (1969).
- 4) J. C. Arthur, Jr., *Advan. Macromol. Chem.*, 2, 1 (1970).
- 5) J. C. Arthur, Jr., *J. Macromol. Sci., Chem.*, A 4, 1057 (1970).
- 6) J. C. Arthur, Jr., *Advan. Chem. Ser.*, No. 00, 000 (1970).
- 7) M. L. Rollins, A. M. Cannizzaro, F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 71 (1968).
- 8) J. C. Arthur, Jr., F. A. Blouin, *Am. Dyestuff Repts.*, 51, 1024 (1962).
- 9) J. C. Arthur, Jr., F. A. Blouin, U. S. Atomic Energy Com. Doc. TID-7643, 319 (1962).
- 10) J. C. Arthur, Jr., F. A. Blouin, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2813 (1964).

- 11) J. C. Arthur, Jr., P. J. Baugh, O. Hinojosa, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1591 (1966).
- 12) P. J. Baugh, O. Hinojosa, J. C. Arthur, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1139 (1967).
- 13) J. C. Arthur, Jr., O. Hinojosa, M. S. Bains, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1411 (1968).
- 14) R. M. Livshits, B. P. Morin, Z. A. Rogovin, *Cellulose Chem. Technol. (Jassy)*, **1**, 153 (1967).
- 15) B. P. Morin, R. M. Livshits, Z. A. Rogovin, *Vysokomolek. Soedin. Ser. A* **9**, 857 (1967).
- 16) J. A. Harris, J. C. Arthur, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 000 (1971).
- 17) N. J. Morris, F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 373 (1968).
- 18) J. C. Arthur, Jr., D. J. Daigle, *Textile Res. J.*, **34**, 653 (1964).
- 19) J. C. Arthur, Jr., R. J. Demint, *Textile Res. J.*, **30**, 505 (1960).
- 20) J. C. Arthur, Jr., R. J. Demint, *Textile Res. J.*, **31**, 988 (1961).
- 21) J. C. Arthur, Jr., R. J. Demint, U. S. Patent 3,109,798 (1963).
- 22) J. C. Arthur, Jr., R. J. Demint, U. S. Patent 3,157,460 (1964).
- 23) J. C. Arthur, Jr., R. J. Demint, W. F. McSherry, J. F. Jurgenes, *Textile Res. J.*, **29**, 759 (1959).
- 24) J. C. Arthur, Jr., J. N. Grant, *Textile Res. J.*, **36**, 934 (1966).
- 25) J. C. Arthur, Jr., J. A. Harris, T. Mares, *Textile Indus.*, **132**, 77 (1968).
- 26) J. C. Arthur, Jr., A. R. Markezich, W. F. McSherry; *Textile Res. J.*, **33**, 896 (1963).
- 27) Y. Avny, R. F. Schwenker, Jr.; *Textile Res. J.*, **37**, 817 (1967).
- 28) F. A. Blouin, A. M. Cannizzaro, J. C. Arthur, Jr., M. L. Rollins; *Textile Res. J.*, **38**, 811 (1968).
- 29) F. A. Blouin, N. J. Morris, J. C. Arthur, Jr.; *Textile Res. J.*, **36**, 309 (1966).
- 30) F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr.; *Textile Res. J.*, **33**, 727 (1963).
- 31) F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr.; *Polymer Preprints*, **6**, 359 (1965).
- 32) F. A. Blouin, N. J. Morris, J. C. Arthur, Jr.; *Textile Res. J.*, **38**, 710 (1968).
- 33) E. D. Bolinger, G. Machell, Belgian Patent 640,920 (1964).
- 34) G. A. Byrne, J. C. Arthur, Jr.; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 000 (1971).
- 35) G. A. Byrne, J. C. Arthur, Jr.; *Textile Res. J.*, In press.
- 36) S. DasGupta; *Can. Textile J.*, **81**, 57 (1964).
- 37) S. DasGupta; French Patent 1,473,659 (1967).
- 38) R. J. Demint, J. C. Arthur, Jr.; *Textile Res. J.*, **29**, 276 (1959).
- 39) R. J. Demint, J. C. Arthur, Jr., A. R. Markezich, W. F. McSherry; *Textile Res. J.*, **32**, 918 (1962).
- 40) R. J. Demint, J. C. Arthur, Jr., W. F. McSherry; *Textile Res. J.*, **31**, 821 (1961).
- 41) K. Dimov, R. Lazarova; *Khimiya Ind.*, **39**, 396 (1967).
- 42) K. Dimov, R. Lazarova; *Faserforsch. Text. Tech.*, **19**, 68 (1968).
- 43) J. L. Gardon; *J. Polymer Sci.*, Pt. **A** **2**, 2657 (1964).
- 44) C. Hamalainen, H. H. St. Mard, A. S. Cooper, Jr.; *Am. Dyestuff Repr.*, **57**, 219 (1968).
- 45) C. Hamalainen, H. H. St. Mard, A. S. Cooper, Jr.; U. S. Patent 3,377,163 (1968).
- 46) J. A. Harris, T. Mares, J. C. Arthur, Jr., M. J. Hoffman; *Textile Indus.*, **133**, 117 (1969).
- 47) J. A. Harris, J. C. Arthur, Jr.; *J. Polymer Sci.*, Pt. **B**, In press.
- 48) T. Hoshino, K. Araki, M. Ichino, 特公昭 37-7878.
- 49) T. Hoshino, K. Araki, M. Ichino, 特公昭 38-1993.
- 50) R. Y.-M. Huang, B. Immergut, E. H. Immergut, W. H. Rapson; *J. Polymer Sci.*, Pt. **A** **1**, 1257 (1963).
- 51) R. Y.-M. Huang, W. H. Rapson; *J. Polymer Sci.*, Pt. **C**, 169 (1963).
- 52) F. Ibragimov, P. P. Larin, F. P. Sidel'kovskaya, M. A. Askarov, Yu. T. Tashpulatov; *Uzbek. Khim. Zh.*, **11**, 61 (1967).
- 53) M. Imoto, M. Kondo, K. Takemoto; 工化, **68**, 1302 (1965).
- 54) M. Imoto, K. Takemoto, M. Kondo; *Makromolekul. Chem.*, **98**, 74 (1966).
- 55) H. W. Jacobson, U. S. Patent 2,764,503 (1956).
- 56) W. Kern, R. C. Schulz, I. Loflund, German Patent 1,083,051 (1960).
- 57) F. Kimura, T. Okada, I. Sakurada; 日本放高研年報, **8**, 19 (1967).
- 58) Yu. S. Kozlova, A. A. Pogadaeva, Z. A. Rogovin; *Vysokomolek. Soedin., Tsellyuloza i ee Proizvodnye, Sb. Statei*, **3** (1963).
- 59) T. G. Kulagina, M. A. Askarov, S. D. Savranskaya; *Uzbek. Khim. Zh.*, **10**, 34 (1966).
- 60) J. W. Lynn, W. J. Skraba; U. S. Patent 3,326,788 (1967).
- 61) G. Machell, M. A. Thomas; Belgian Patent 640,919 (1964).
- 62) T. Mares, O. Hinojosa, Y. Nakamura, J. C. Arthur, Jr.; *J. Appl. Polymer Sci.*, In press.
- 63) V. Matejka, Z. Rada; Czech. Patent 118,985 (1966).
- 64) G. Mino, S. Kaizermann; U. S. Patent 2,922,768 (1960).
- 65) C. Mircea; *Ind. Text. (Bucharest)*, **18**, 290 (1967).

- 66) S. Morimoto, T. Okada, T. Toda, H. Nakagawa
特公昭 37-13, 881
- 67) Y. Nakamura, O. Hinojosa, J. C. Arthur, Jr.;
J. Appl. Polymer Sci., 13, 2633 (1969)
- 68) Y. Nakamura, O. Hinojosa, J. C. Arthur, Jr.,
J. Appl. Polymer Sci., 14, 789 (1970)
- 69) Y. Nakamura, O. Hinojosa, J. C. Arthur, Jr.;
Polymer Preprints, 10, 788 (1969)
- 70) Y. Nakamura, O. Hinojosa, J. C. Arthur, Jr.;
J. Appl. Polymer Sci., In press.
- 71) J. M. Nielsen; French Patent 1,453,331 (1966)
- 72) Y. Ogiwara, Y. Ogiwara, H. Kubota; *J. Poly-
mer Sci.*, Pt. A 6, 1489 (1968)
- 73) D. A. Predvoditelev, M. A. Tyuganova, M. A.
Korshunov, Z. A. Rogovin; *Zh. Prikl. Khim.*,
39, 1610 (1966)
- 74) C. P. Priesing, H. Volk, C. E. Gabriel; U. S.
Patent 3,281,263 (1966)
- 75) Rayonier, Inc., British Patent 962,028 (1964)
- 76) N. S. Razumikhina, E. M. Aleksandrova; *Nau-
ch. Dokl. Vyssh. Shk., Khim. i Khim. Teknol.*,
No. 3, 460 (1958)
- 77) Z. A. Rogovin, A. M. Tyuganova, Yu. G. Krya-
zhev, T. Y. Zharova; British Patent 1,022,083
(1966)
- 78) I. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, F. Ki-
mura; *J. Polymer Sci.*, Pt. C, No. 4, 1233
(1964)
- 79) I. Sakurada, T. Okada, F. Kimura, S. Hatakey-
ama; 日本放高研年報, 4, 37 (1962)
- 80) J. J. Schilthius, D. F. Wilhelmi; British Patent
228,893 (1924)
- 81) R. C. Schulz, I. Loflund; *Angew. Chem.*, 72,
771 (1960)
- 82) K. Shinohara, T. Hoshino, K. Araki, M. Icino;
特公昭 37-14,632
- 83) R. C. Sovish, F. S. Saunders; U. S. Patent
2,998,329 (1961)
- 84) F. Stuerzenhofecker; German Patent 1,132,724
(1962)
- 85) T. S. Sydykov, R. M. Livshits, Z. A. Vershinina,
E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov; *Khim. Volo-
kna*, 25 (1968)
- 86) R. Teichmann, E. Uhlig; British Patent
1,128,316 (1968)
- 87) W. Tsuji, M. Imai, Y. Kadono; *Bull. Inst.
Chem. Res., Kyoto Univ.*, 42, 68 (1964)
- 88) U. S. Atomic Energy Commn., British Patent
960,192 (1964)

自社製造化が進む SMC

ガラス繊維強化ポリエステル配合物の板状になったもの（一般に SMC という）の用途が新しく開けてきた。これは圧縮成形で商品化され、従来は原材料メーカーから供給されていたが、最近では自動車、電機会社の自家および大手の外注成形業者が内部製造化を進めるようになってきた。

SMC は他の強化プラスチックの材料形態に比べ取扱いが容易で機械的性質もすぐれているが、最近の市販価格が 37～50 セント/lb で、また市場への浸透率が低い。SMC の将来の発展は一つにコスト低減いかにかかっている。そのため、電機、輸送、建築、家具などへの用途を一層拡大する目的で、現規格の引下げを意図して SMC を内製化する気運が強くなってきた。ある成形業者は内製化により少なくとも、5～10 セント/lb の低下が可能であると信じている。

SMC の生産設備は樹脂配合物とガラス繊維の供給装置、樹脂配合物とガラス繊維の混和物をポリエチレ

ン (PE) フィルムで挟んだ材料を圧縮する数台のロールと巻取りロールからなっている。樹脂配合物はドクタナイフでフィルムに塗布され、その上にガラスローピングを切断した繊維が沈積され、上下から供給された PF フィルムで積層にされる。これを数台のロールで圧縮し、最後のカレンダーでガラス繊維と樹脂配合物が均一に分散され、所定の厚さに調整され、ロールに巻取られる。これを温室または 90～100°F の炉に入れて金型で成形する。

設備は Ashcraft Machine & Supply 社その他で作られているが、生産能力の一例をあげると、1 日 1 交代、週 5 日間で年 400 万 lb、生産要員は 6 人、試験室員は 1～2 人で操業される。

SMC を製造するに当っては多くのノウハウが必要であるが、当初は原材料メーカーの助言を得るのが賢明である。D 110 Mod Plastics 47[5] 68～70(70)

(「海外技術ハイライト」 Vol. 4, No. 6 から転載)